

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

?s pn=jp 57154050  
 S3 1 PN=JP 57154050  
 ?t s3/5

3/5/1  
 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
 (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007883607

WPI Acc No: 1989-148719/198920

XRAM Acc No: C89-066020

XRPX Acc No: N89-113504

Oxygen sensor element - comprises oxygen ion permeable sintered chip, electrodes and lead wires (J5 22.9.82)

Patent Assignee: TOYOTA JIDOSHA KK (TOYT )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 89021902	B	19890424	JP 8139908	A	19810319	198920 B
JP 57154050	A	19820922				198920

Priority Applications (No Type Date): JP 8139908 A 19810319

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 89021902	B		5		

Abstract (Basic): JP 89021902 B

Element comprises an O-ion-permeable sintered chip, electrodes fixed to both sides of the chip, and lead wires connected to the electrodes having different surface areas.

USE - For detecting the O2 concn. of car engine exhaust gases.  
 (J57154050-A)

0/5

Title Terms: OXYGEN; SENSE; ELEMENT; COMPRISE; OXYGEN; ION; PERMEABLE; SINTER; CHIP; ELECTRODE; LEAD; WIRE

Derwent Class: E36; J04

International Patent Class (Additional): G01N-027/46

File Segment: CPI

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57—154050

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 01 N 27/46  
// G 01 N 27/58

識別記号

庁内整理番号  
7363—2G  
7363—2G

⑬ 公開 昭和57年(1982)9月22日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 酸素センサ素子

豊田市平山町3丁目1番地の1

⑮ 特 願 昭56—39908

⑯ 発 明 者 岡崎真理

⑰ 出 願 昭56(1981)3月19日

知立市昭和5丁目10番地5

⑱ 発 明 者 戸島和夫

⑰ 出 願 人 トヨタ自動車工業株式会社

豊田市トヨタ町522番地

豊田市トヨタ町1番地

⑲ 発 明 者 大塚康弘

⑱ 代 理 人 弁理士 琴優美 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

酸素センサ素子

## 2. 特許請求の範囲

板状に成形した酸素イオン透過性絶縁体の両面に、電圧を印加するための電極を設け、これら電極にリード線を接続し、表面を多孔性コーティング層で被覆してなる酸素センサ素子において、前記2つの電極の面積を相違させたことを特徴とする酸素センサ素子。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、固体電解質を用いた酸素濃度センサ(以下、酸素センサという)に関するもので、とりわけ自動車排ガス中の酸素濃度を連続的に高精度に検出することのできる酸素センサ素子に関するものである。従来、気体中の酸素濃度の測定には、ジルコニア固体電解質を用いた酸素濃度電池による酸素センサが知られている。この装置は、電解質にて一端が閉止した筒状容器を形成しこの内外両面に白金電極を形成し、

容器の内側の電極に酸素濃度既知の基準ガスを接触させ、他方の電極に被測定ガスを接触させたとき、両極間に生ずる起電力差から被測定ガス中の酸素濃度を測定するものである。

しかしながら、この場合基準ガスの酸素濃度と被測定ガス中の酸素濃度が近い場合は起電力が小さい為、精度が悪く、又基準ガスが必要な為装置が複雑になる等の欠点がある。

上記酸素濃度電池とは逆に、両面に電極を形成した固体電解質の両電極間に電圧をかけてやると、一方の極(陰極)から他方の極(陽極)に酸素が透過することが知られている。それ故、一方の極の表面の一部を閉止してやるとその閉止の度合いに応じて一定印加電圧にもかかわらず酸素透過量は減少し、電極間の電流量は減少する。また、閉止の度合いを一定にすれば電流量は酸素濃度に応じて変化するので、この電流の変化によって酸素濃度を測定する方法が開発され、これを利用した限界電流型酸素センサが知られている。

(1)

(2)

本発明は上記限界電流型酸素センサに関するもので、特に固体電解質体を利用した酸素ガス濃度分析機において基準ガスが不要でかつ被測定ガス中の酸素分圧が非常に小さい領域から数10%の高濃度まで連続的に高精度で測定可能であり、しかも従来の酸素濃度電池による酸素センサに比べ、製造が容易で性能バラツキの少ない酸素センサ素子を提供するものである。

すなわち、本発明酸素センサ素子は、板状に成形した酸素イオン透過性焼結体の両面に、電圧を印加するための電極を設け、これら電極にリード線を接続し、表面を多孔性コーティング層で被覆してなる酸素センサ素子において、前記2つの電極の面積を相違させたことを特徴とするものである。

次に、本発明酸素センサ素子について図面を用いて説明する。

第1図は、本発明酸素センサ素子の構成を示す模式図である。

本発明酸素センサ素子1は、円板状固体電解

(a)~

6は、多孔性の耐熱性無機物質であればいずれでも良いが、例えば $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrCaO}$ 等が好ましい。

電極表面のコーティング剤の平均粒径10~100 $\mu$ 、好ましくは20~70 $\mu$ である。コーティング厚さは、70~2000 $\mu$ 、好ましくは100~1200 $\mu$ である。

センサ素子1の製造方法は例えば以下のようである。固体電解質としては、純度99.9%の酸化ジルコニウム粉末と、同じく純度99.9%の酸化イットリウム粉末を用い、これらの粉末を9:1の比率で採取し、湿式ボールミルで5時間粉砕混合し、150℃で6時間乾燥する。この粉末を1200℃で4時間煅焼し、更に湿式ボールミルで5時間粉砕し、粒子径を比較的細かく揃え、再び150℃で6時間乾燥する。得られた粉末を成形圧1200 $\text{kg}/\text{cm}^2$ で厚さ1.5mm、直径9~12mmの円板状に加圧成形する。この成形体を空气中1800℃で3時間焼成し、焼結体とする。得られた円板状の酸素イオン透過体

(b)

質焼結体(酸素イオン透過体)1の片面に、電極2を形成し、焼結体1の他面に、例えばその面積割合が電極2の面積の $1/10 \sim 9/10$ となるように電極3を形成し、電極2及び3にはそれぞれリード線4、5を接続し、さらにその上に多孔性コーティング層6を被覆してなるもので、リード線4及び5の他端を電源7に接続して電気回路を構成する。図中、8は電圧計、9は電流計を示す。

本発明酸素センサ素子の固体電解質1としては、酸素イオン透過体である $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 等の酸化物に $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 等を固溶させた緻密な焼結体を用いる。

円柱状固体電解質焼結体1の上下円形両面に形成する電極2、3としては、Pt、Pd、Ag等を使用することが適当であり、一方の電極3の面積を他方の電極2の面積の $1/10 \sim 9/10$ とする。

電極2、3の外表面に設けるコーティング層

(c)~

の上下両面に、スパッタリング法により、厚さ1 $\mu$ の白金電極を形成し、その面積については、一方を例えば直径10mmの円形状とし、他方をその $1/10 \sim 9/10$ の面積となる円形とする。これに直径0.3mmの白金線を圧着し、リード線とした。多孔性セラミックス層は、プラズマ溶射法により $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ を所定の厚さに溶射した。

本発明での電極形成法は、スパッタリング法を用いたが、金風爐の熱分解焼付法あるいは、メッキ法によつても可能である。

溶射条件と溶射層仕様は以下のとおりである。

- ・プラズマアーク電流 500A
- ・プラズマアーク電圧 65V
- ・使用ガス  $\text{N}_2$  100SCFH,  $\text{H}_2$  15SCFH

(SCFH; Standard Cubic Feet/Hour)

- ・プラズマガンから被溶射体までの距離 約80mm
- ・溶射剤平均粒径 40 $\mu$
- ・溶射厚さ 100 $\mu$

上記方法に従つて、第1表に示すように電極面積を各々変化させた素子A~Gを作製し、各

(d)~

酸素センサ素子の性能を測定する。素子A～Eは直径1.2mmφ、厚さ1.5mm、素子F、Gは直径9mmφ、厚さ1.5mmの円板状とする。

第1表

素子記号	電極2の面積	電極3の面積
A	0.8 (cm <sup>2</sup> )	0.8 (cm <sup>2</sup> )
B	、	0.64
C	、	0.5
D	、	0.35
E	、	0.16
F	0.4	0.25
G	0.2	0.1

各種酸素センサ素子において、センサの出力特性を第2図のグラフに示す。第2図は酸素濃度10%のガスにおいてセンサの印加電圧を変え、各電圧におけるセンサの電流値を測定したものである。図中、A～Gは上記表に示す素子記号に相当する。

第3図は、下記第2表の酸素濃度における素子Cの測定値を示す。

(7)

(8)は第5図(4)のV部分拡大斜視図を示す。

図に示すように、内部にステンレススチールのような耐熱性金属リード線11、11、11、11を長手軸方向に配線した略円筒状アルミナ瓷管12の先端に円板状センサ素子1をリード線4、5が長軸方向と平行となるように配置し、この酸素センサ素子1の外周を取り囲むようにニクロム、カンタル等のシース状金属ヒーターもしくはセラミックヒーターから成るコイル状発熱体10を配線し、これらを、センサ素子1のリード線4、5及びコイル状発熱体両端10a、10bと前記アルミナ瓷管12に配線したリード線11、11、11、11とを溶接することによりアルミナ瓷管12の先端に取り付ける(溶接部13、13、13、13)。

リード線11、11、11、11の一端はアルミナ瓷管12の上方に位置する導線16、16とコネクター17、17を介して接合されており、この導線16、16によりセンサ信号の外部取り出し及び発熱体10の加熱に必要な電力

(9)

第2表

	酸素濃度		酸素濃度
a	2 %	d	10 %
b	4.5 %	e	15 %
c	8 %		

図において、横軸にはほぼ平行な測定値を示す値が、各酸素濃度における限界電流値である。

第4図には、第3図の測定によつて得られた酸素濃度(%)と、限界電流値(mA)の関係を示した。従つて、未知の排ガス中の酸素濃度を測定するに当つては、上記装置により、そのガスについての限界電流値を求め、第4図より、排ガス中の酸素濃度を知ることができる。

本発明酸素センサ素子においては、限界電流値により酸素濃度を測定するようにしたため、印加電圧による値のバラツキが少なく、精度良く酸素濃度を検出することができる。

次に、本発明素子1を取り付けた酸素センサの具体的構造を第5図(4)、(5)に示す。第5図(4)は本発明酸素センサの一例を示す縦断面図、同

(6)

の入力を行う。アルミナ瓷管12外周は、高温度でも酸化変形しにくい金属、例えばステンレススチールよりなる保護カバー15で覆われ、先端のセンサ素子A及び発熱体10近傍部分には、複数の通気孔14、14…が開口している。

尚、図中18はフランジ、19は取付け穴、20は防水チューブ、21、22はテフロン製ブッシュ、23は絶縁用ラバーチューブを穿通する。

上記構成の酸素センサを例えば自動車の排ガス排気管に取り付けることにより、排ガス中の酸素濃度を連続して高精度に測定することができる。実際に測定する際にはヒーターにより素子部の温度が750℃程度になるまで予熱してから行う。

本発明酸素センサ素子においては、第1図に示したように面積の小さい電極を陰極にするだけでなく、極性を反転させて面積の大きな電極を陰極にしても良く、これにより出力電流値は変化するが、上記第2図で示される相互関係は

(10)

維持される。

上記記載から明らかなように、本発明酸素センサ素子は、従来の濃度電池を利用した酸素センサ素子に比べてより簡単な構造でしかも高精度に検定ガス中の酸素濃度を測定することができる。

本発明においてはセンサ素子部の電極によって透過体中に送り出される酸素の量は、電極面積により規制されるので、この電極面積を種々調節することにより非常に小さい酸素濃度から数10%の高濃度まで測定することが可能となる。

また、本発明酸素センサ素子は2つの電極面積を相違させるだけで良いので、電極形成時にその面積を調節するだけで十分に所期の目的を達成せしめることができ、製造が容易である。

本発明酸素センサ素子は、自動車のエンジンの排ガス中の酸素濃度を検出するためのセンサの他、種々の酸素濃度計として、例えば室内等の酸素検知センサ、各種工業用雰囲気制御セン

(11)

サ等に使用可能である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明酸素センサ素子を示す断面模式図、

第2図は電極面積をそれぞれ異ならせたセンサ素子A～Gにおける電圧と電流の関係を示すグラフ、

第3図はセンサ<sup>素子</sup>Cの各酸素濃度における電圧と電流の関係を示すグラフ、

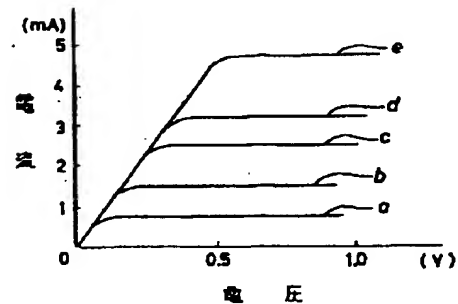
第4図はセンサ素子Cにおける酸素濃度と限界電流値の関係を示すグラフ、

第5図(f)は、本発明センサ素子Qを取りつけた酸素センサの一例を示す断面図、同(f)は(f)のV部分拡大斜視図、を表わす。

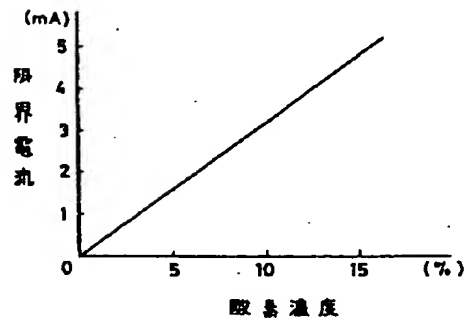
図中、1…固体電解質焼結体(イオン透過体)、2, 3…電極、4, 5…リード線、6…多孔性コーティング層、12…アルミナ導管

(12)

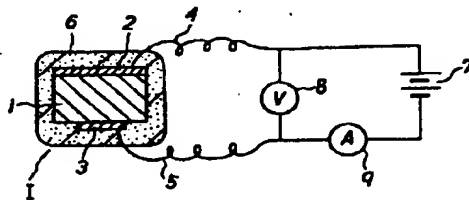
才 3 図



才 4 図



才 1 図



才 2 図

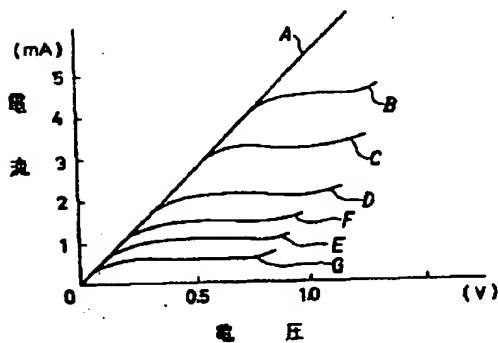


図 5 (1)

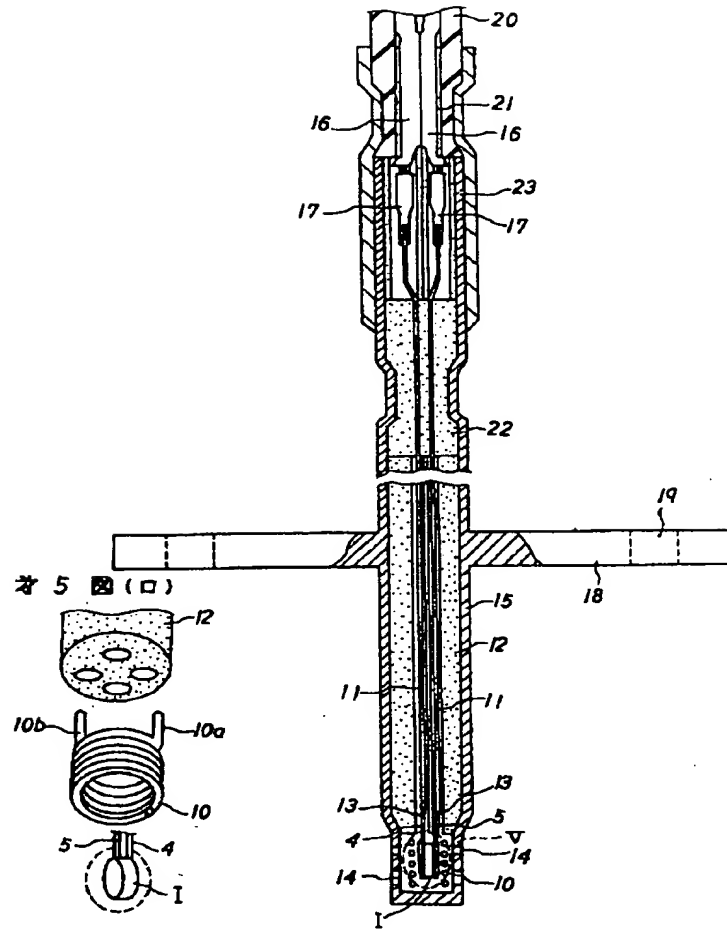


図 5 (口)

